

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-101275

(P2017-101275A)

(43) 公開日 平成29年6月8日(2017.6.8)

| (51) Int.Cl.         | F I        | テーマコード (参考) |
|----------------------|------------|-------------|
| C23C 26/00 (2006.01) | C23C 26/00 | E 4C081     |
| A61L 27/00 (2006.01) | A61L 27/00 | U 4K029     |
| C23C 14/48 (2006.01) | C23C 14/48 | A 4K044     |

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 13 頁)

|           |                              |          |   |
|-----------|------------------------------|----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願2015-234489 (P2015-234489) | (71) 出願人 | 504418084<br>京セラメディカル株式会社<br>大阪府大阪市淀川区宮原3丁目3-31 |
| (22) 出願日  | 平成27年12月1日 (2015.12.1)       | (74) 代理人 | 100104318<br>弁理士 深井 敏和                          |
|           |                              | (74) 代理人 | 100182796<br>弁理士 津島 洋介                          |
|           |                              | (74) 代理人 | 100181308<br>弁理士 早稲田 茂之                         |
|           |                              | (72) 発明者 | 雑賀 健一<br>大阪府大阪市淀川区宮原3丁目3-31<br>京セラメディカル株式会社内    |
|           |                              | (72) 発明者 | 渡辺 健一<br>大阪府大阪市淀川区宮原3丁目3-31<br>京セラメディカル株式会社内    |

最終頁に続く

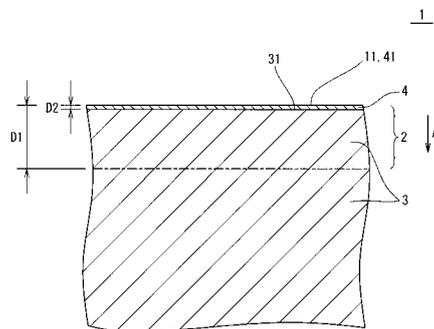
(54) 【発明の名称】 チタン材料および生体インプラント

(57) 【要約】

【課題】フッ素イオンを注入した材料の表面が親水性を有するチタン材料および生体インプラントを提供することである。

【解決手段】材料の表面11にフッ素イオンが注入されているとともに、材料の表面11が親水性を有する、チタン材料1であり、チタン材料1からなる、生体インプラントである。材料の表面11に対する水の接触角が、40°以下である。材料の表面11におけるフッ素イオン濃度が、 $1.13 \times 10^{20} \sim 1.70 \times 10^{22}$ 原子/cm<sup>3</sup>である。材料の表面11から深さ方向Aに厚さD1が30~800nmであるフッ素イオン注入層2を備える。

【選択図】 図1



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

材料の表面にフッ素イオンが注入されているとともに、前記材料の表面が親水性を有する、チタン材料。

**【請求項 2】**

前記材料の表面に対する水の接触角が、 $40^\circ$ 以下である、請求項 1 に記載のチタン材料。

**【請求項 3】**

前記接触角が、 $30^\circ$ 以下である、請求項 2 に記載のチタン材料。

**【請求項 4】**

前記材料の表面におけるフッ素イオン濃度が、 $1.13 \times 10^{20} \sim 1.70 \times 10^{22}$  原子 /  $\text{cm}^3$  である、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のチタン材料。

**【請求項 5】**

前記材料の表面から深さ方向に厚さ  $30 \sim 800 \text{ nm}$  のフッ素イオン注入層を備える、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のチタン材料。

**【請求項 6】**

前記フッ素イオン注入層が、 $\text{TiF}$ 、 $\text{TiF}_2$ 、 $\text{TiF}_3$ 、 $\text{TiF}_4$  および  $\text{TiOF}$  のうち少なくとも 1 つを含む、請求項 5 に記載のチタン材料。

**【請求項 7】**

チタン系金属と、

前記チタン系金属の表面に積層されている酸化被膜層と、を備え、

前記材料の表面が、前記酸化被膜層の表面からなる、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のチタン材料。

**【請求項 8】**

前記酸化被膜層の厚さが、 $2 \text{ nm}$  以上である、請求項 7 に記載のチタン材料。

**【請求項 9】**

前記材料の表面から深さ方向にフッ素イオン注入層を備え、

前記フッ素イオン注入層の厚さが、前記酸化被膜層の厚さよりも大きい、請求項 7 または 8 に記載のチタン材料。

**【請求項 10】**

チタン材料を構成するチタン系金属が、純チタンまたはチタン合金からなる、請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載のチタン材料。

**【請求項 11】**

請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載のチタン材料からなる、生体インプラント。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、チタン材料および生体インプラントに関する。

**【背景技術】****【0002】**

材料の表面に抗菌性を付与することについて様々な研究がなされている。例えば、表面にフッ素イオンを注入したチタン材料が知られている（例えば、特許文献 1 および非特許文献 1 参照）。非特許文献 1 には、チタン材料の表面にフッ素イオンを注入すると、その表面に抗菌性を付与できることが報告されている。このようなチタン材料は、生体インプラントなどの材料に使用できると考えられる。

**【0003】**

一方、材料の表面を親水性にすることで得られる効果として、水環境におけるセルフクリーニング効果、細胞組織の接着性向上効果などが挙げられる。上述したフッ素イオンを注入したチタン材料の表面を親水性にできれば、表面に抗菌性を促進させる防汚性や、生体親和性なども付与できてよいと考えられる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 4 】

しかし、一般に材料の表面にフッ素イオンを注入すると、その表面が疎水性に変化するため、フッ素イオンを注入したチタン材料において、その表面が親水性を有するものは知られていなかった。

## 【 先行技術文献 】

## 【 特許文献 】

## 【 0 0 0 5 】

【 特許文献 1 】 特許第 4 5 6 8 3 9 6 号 公 報

## 【 非特許文献 】

## 【 0 0 0 6 】

【 非特許文献 1 】 M.Yoshinari, Y.Oda, T.Kato, K.Okuda, 「 Influence of surface modifications to titanium on antibacterial activity in vitro 」, Biomaterials, 2001, 22, p. 2043-2048

## 【 発明の概要 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

## 【 0 0 0 7 】

本発明の課題は、フッ素イオンを注入した材料の表面が親水性を有するチタン材料および生体インプラントを提供することである。

## 【 課題を解決するための手段 】

## 【 0 0 0 8 】

本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、以下の構成からなる解決手段を見出し、本発明を完成するに至った。

( 1 ) 材料の表面にフッ素イオンが注入されているとともに、前記材料の表面が親水性を有する、チタン材料。

( 2 ) 前記材料の表面に対する水の接触角が、 $40^\circ$ 以下である、前記( 1 )に記載のチタン材料。

( 3 ) 前記接触角が、 $30^\circ$ 以下である、前記( 2 )に記載のチタン材料。

( 4 ) 前記材料の表面におけるフッ素イオン濃度が、 $1.13 \times 10^{20} \sim 1.70 \times 10^{22}$ 原子 /  $\text{cm}^3$ である、前記( 1 ) ~ ( 3 )のいずれかに記載のチタン材料。

( 5 ) 前記材料の表面から深さ方向に厚さ $30 \sim 800 \text{ nm}$ のフッ素イオン注入層を備える、前記( 1 ) ~ ( 4 )のいずれかに記載のチタン材料。

( 6 ) 前記フッ素イオン注入層が、 $\text{TiF}$ 、 $\text{TiF}_2$ 、 $\text{TiF}_3$ 、 $\text{TiF}_4$ および $\text{TiOF}$ のうち少なくとも1つを含む、前記( 5 )に記載のチタン材料。

( 7 ) チタン系金属と、前記チタン系金属の表面に積層されている酸化被膜層と、を備え、前記材料の表面が、前記酸化被膜層の表面からなる、前記( 1 ) ~ ( 6 )のいずれかに記載のチタン材料。

( 8 ) 前記酸化被膜層の厚さが、 $2 \text{ nm}$ 以上である、前記( 7 )に記載のチタン材料。

( 9 ) 前記材料の表面から深さ方向にフッ素イオン注入層を備え、前記フッ素イオン注入層の厚さが、前記酸化被膜層の厚さよりも大きい、前記( 7 )または( 8 )に記載のチタン材料。

( 10 ) チタン材料を構成するチタン系金属が、純チタンまたはチタン合金からなる、前記( 1 ) ~ ( 9 )のいずれかに記載のチタン材料。

( 11 ) 前記( 1 ) ~ ( 10 )のいずれかに記載のチタン材料からなる、生体インプラント。

## 【 発明の効果 】

## 【 0 0 0 9 】

本発明によれば、材料の表面にフッ素イオンが注入されているとともに、材料の表面が親水性を有することから、材料の表面に抗菌性に加えて親水性に起因する防汚性および生体親和性などをさらに付与することができるという効果がある。

## 【 図面の簡単な説明 】

10

20

30

40

50

【0010】

【図1】本発明の一実施形態に係るチタン材料を示す部分拡大略断面説明図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、本発明の一実施形態に係るチタン材料について、図1を参照して詳細に説明する。

図1に示す本実施形態のチタン材料1は、材料の表面11にフッ素イオン(F<sup>+</sup>)が注入されているとともに、材料の表面11が親水性を有する。言い換えれば、本実施形態のチタン材料1は、材料の表面11から深さ方向Aにフッ素イオン注入層2を備えているとともに、材料の表面11が親水性を有する。このような構成によれば、材料の表面11にフッ素イオンの注入による抗菌性に加えて親水性に起因する防汚性および生体親和性などをさらに付与することができる。以下、本実施形態のチタン材料1について、具体的に説明する。

10

【0012】

材料の表面11に対する水の接触角は、40°以下であるのが好ましく、40°未満であるのがより好ましく、30°以下であるのがさらに好ましい。このような構成によれば、材料の表面11が水に対して高い濡れ性を発揮することから、材料の表面11が親水性を有するようになる。上述した水の接触角は、静的接触角であり、後述する実施例に記載のとおり、ISO 15989を参考にして測定される値である。なお、水の接触角の下限値は、特に限定されるものではない。

20

【0013】

材料の表面11に対する水の接触角を上述した特定の値にするには、例えば、材料の表面11におけるフッ素イオン濃度を調整すればよい。材料の表面11におけるフッ素イオン濃度は、 $1.13 \times 10^{20} \sim 1.70 \times 10^{22}$ 原子/cm<sup>3</sup>(atom/cm<sup>3</sup>)であるのが好ましく、 $5.67 \times 10^{20} \sim 1.13 \times 10^{22}$ 原子/cm<sup>3</sup>であるのがより好ましく、 $5.67 \times 10^{20} \sim 5.67 \times 10^{21}$ 原子/cm<sup>3</sup>であるのがさらに好ましい。言い換えれば、材料の表面11におけるフッ素イオン濃度は、0.2~30.0原子%(atom%)であるのが好ましく、1.0~20.0原子%であるのがより好ましく、1.0~10.0原子%であるのがさらに好ましい。このような構成によれば、材料の表面11に抗菌性を付与できるとともに、水に対する接触角が上述した特定の値になりやすく、フッ素イオンを注入した材料の表面11が親水性を有するようになる傾向がある。この理由としては、以下のような理由が推察される。

30

【0014】

すなわち、フッ素イオンを注入すると、以下に示すような2つの効果が同時に発生すると考えられる。

(I) 高い電気陰性度によって母結晶の電荷に偏りが生じる効果

(II) フッ化物が形成されることによる疎水的効果

【0015】

上述した2つの効果のうち、(I)の母結晶の電荷に偏りが生じる効果は、次のような効果である。材料の表面11にフッ素イオンを注入するとき、まず、フッ素(F)が高周波電源によってF<sup>+</sup>にプラズマ化される。F<sup>+</sup>は、印加電圧によって加速されてチタン材料1に注入される。その結果、結晶格子中にF<sup>+</sup>が侵入する。Fは、電気陰性度が全元素中最大であり、安定イオンはF<sup>-</sup>である。それゆえ、F<sup>+</sup>は侵入した結晶格子中でe<sup>-</sup>を奪おうとする。F<sup>+</sup>にe<sup>-</sup>を奪われることで母結晶の電荷に偏りが生じる。その結果、極性溶媒である水との親和性が向上する。

40

【0016】

ここで、フッ素イオンを注入した従来のチタン材料では、フッ素イオンの注入量が多く、材料の表面に多くのフッ化物が形成されて、材料の表面が疎水性になっていると考えられる。フッ素イオンの注入量を比較的少なくすると、材料の表面11におけるフッ素イオン濃度が上述した数値範囲内になる。また、フッ素イオン濃度は、通常、材料の表面11

50

から数 nm 内部にピークが存在する。したがって、フッ素イオンの注入量を比較的少なくして材料の表面 11 におけるフッ素イオン濃度を上述した数値範囲内にすれば、材料の表面 11 に形成されるフッ化物の濃度を低くすることができる。その結果、材料の表面 11 において、フッ化物が形成されることによる疎水的効果よりも、フッ素イオンの侵入による母結晶の電荷に偏りが生じる効果が主として発揮されるようになり、材料の表面 11 が親水性を有するようになると推察される。

**【0017】**

上述したフッ素イオン濃度は、後述する実施例に記載のとおり、二次イオン質量分析法 (Secondary Ion Mass Spectrometry: 以下、「SIMS」と言うことがある。) およびチタン (Ti) の理想密度から算出される値である。

10

**【0018】**

本実施形態のチタン材料 1 は、上述のとおり、材料の表面 11 から深さ方向 A にフッ素イオン注入層 2 を備えている。フッ素イオン注入層 2 は、材料の表面 11 にフッ素イオンが注入されることによって形成される層であり、フッ素イオン濃度が 1 ppm 以上の層である。フッ素イオン注入層 2 におけるフッ素イオン濃度は、通常、材料の表面 11 から数 nm 内部でピークに達した後、徐々に低くなる。

**【0019】**

フッ素イオン注入層 2 は、フッ素と、後述するチタン系金属 3 の構成元素とのフッ化物を含む層である。フッ化物としては、例えば、TiF (フッ化チタン)、TiF<sub>2</sub> (二フッ化チタン)、TiF<sub>3</sub> (三フッ化チタン)、TiF<sub>4</sub> (四フッ化チタン)、TiOF (フッ酸化チタン)、AlF<sub>3</sub> (フッ化アルミニウム)、VF<sub>3</sub> (フッ化バナジウム (III))、VF<sub>4</sub> (フッ化バナジウム (IV))、VF<sub>5</sub> (フッ化バナジウム (V))、VFO<sub>3</sub> (三フッ化酸化バナジウム (V))、MoF<sub>6</sub> (フッ化モリブデン (VI))、ZrF<sub>4</sub> (フッ化ジルコニウム (IV))、NbF<sub>5</sub> (フッ化ニオブ (V))、TaF<sub>5</sub> (フッ化タンタル (V)) などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。フッ素イオン注入層 2 は、TiF、TiF<sub>2</sub>、TiF<sub>3</sub>、TiF<sub>4</sub> および TiOF のうち少なくとも 1 つを含むのが好ましい。

20

**【0020】**

一方、本実施形態のチタン材料 1 は、チタン系金属 3 と、チタン系金属 3 の表面 31 に積層されている酸化被膜層 4 と、をさらに備えている。そして、本実施形態のチタン材料 1 は、上述した材料の表面 11 が、酸化被膜層 4 の表面 41 からなる。

30

**【0021】**

チタン材料 1 を構成するチタン系金属 3 は、純チタンまたはチタン合金からなる。純チタンとしては、例えば、母相をチタンとする C、P、2 種チタンなどの工業用純チタンが挙げられる。チタン合金は、母相をチタンとする合金であり、例えば、Ti-6Al-4V、Ti-15Mo-5Zr-3Al、Ti-Nb、Ti-6Al-7Nb、Ti-6Al-2Nb-1Ta、Ti-30Zr-Mo、Ni-Ti、Ti-3Al-2.5V、Ti-10V-2Fe-3Al、Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn などが挙げられる。

**【0022】**

チタン系金属 3 の表面 31 に積層されている酸化被膜層 4 の組成としては、例えば、TiO<sub>2</sub> (二酸化チタン) などが挙げられるが、これに限定されるものではない。

40

**【0023】**

ここで、本実施形態では、上述したフッ素イオン注入層 2 の厚さ D1 が、酸化被膜層 4 の厚さ D2 よりも大きい。このような構成によれば、フッ素イオンの注入によって材料の表面 11 が親水性を有するようになる効果、すなわち親水化効果を最大限に発揮させることが可能となる。具体的に説明すると、チタン材料 1 のうちフッ素イオン注入層 2 が存在している領域には、酸化被膜層 4 およびチタン系金属 3 も存在している。言い換えれば、チタン材料 1 のうちフッ素イオン注入層 2 と共存している酸化被膜層 4 およびチタン系金属 3 には、フッ素イオンが注入されている。ところで、チタン系金属 3 にフッ素イオンが

50

注入されていても、チタン系金属3は導電性を有するので自由電子が十分に供給されることから、チタン系金属3に電荷の偏りは生じ難いと考えられる。これに対し、酸化被膜層4は、通常、半導体であるため、フッ素イオンによる電荷の偏りがチタン系金属3よりも生じやすいと考えられる。したがって、酸化被膜層4の全てにフッ素イオンが注入されると、電荷の偏りが大きくなって、より親水的になると考えられる。フッ素イオン注入層2の厚さD1が、酸化被膜層4の厚さD2よりも大きいときには、酸化被膜層4の全てにフッ素イオンが注入されことから、フッ素イオンの注入による親水化効果を最大限に発揮させることが可能となる。

【0024】

フッ素イオン注入層2の厚さD1は、30～800nmであるのが好ましい。このような構成によれば、フッ素イオン注入層2の厚さD1が酸化被膜層4の厚さD2よりも大きくなりやすく、酸化被膜層4の全てにフッ素イオンを注入しやすくなる。フッ素イオン注入層2の厚さD1の測定方法としては、例えば、チタン材料1のうちフッ素イオン濃度が1ppm以上の部位をフッ素イオン注入層2と判定し、その厚さを測定する方法などが挙げられる。

10

【0025】

酸化被膜層4の厚さD2は、2nm以上であるのが好ましい。このような構成によれば、次のような効果が得られる。すなわち、チタン材料1において酸化被膜層4の厚さD2は、親水性に寄与する帯電化層の厚さと一致すると考えられるため、酸化被膜層4の厚さD2があまり小さいと親水化効果が十分に発揮されないおそれがある。酸化被膜層4の厚さD2が2nm以上であれば、親水化効果の発揮に必要な厚さを酸化被膜層4が有するようになる。

20

【0026】

また、酸化被膜層4の厚さD2が2nm以上であれば、材料の表面11を以下に示すような様々な色調に発色させることが可能となる。

酸化被膜層4の厚さD2が15nm以下：グレー

酸化被膜層4の厚さD2が15nmを超え25nm以下：ゴールド

酸化被膜層4の厚さD2が40～70nm：ブルー

酸化被膜層4の厚さD2が120～130nm：パープル

酸化被膜層4の厚さD2が140～160nm：グリーン

酸化被膜層4の厚さD2が170～190nm：ピンク

30

【0027】

上述した色調を利用すれば、例えば、チタン材料1を生体インプラントの材料として使用したとき、生体インプラントの表面を様々な色調に発色させて目視で生体インプラントの種類を判別することが可能となり、生体インプラントの取り違えを抑制することができる。また、上述した色調を利用すれば、酸化被膜層4の厚さD2を簡単に判定することもできる。なお、酸化被膜層4の厚さD2は、色調から判定する他、例えば、チタン材料1の断面を顕微鏡観察することによっても測定することができる。酸化被膜層4の厚さD2は、フッ素イオン注入層2の厚さD1よりも小さい値を上限値とするのが好ましい。

40

【0028】

酸化被膜層4の表面41における算術平均粗さ(Ra)、言い換えれば、材料の表面11における算術平均粗さ(Ra)は、0.05～2μmであるのが好ましい。このような構成によれば、材料の表面11における親水性が向上する傾向がある。算術平均粗さ(Ra)は、JIS B0601-2001に準拠して測定される値である。材料の表面11における算術平均粗さ(Ra)は、例えば、チタン系金属3の表面31の粗さを調整する他、下記で説明する酸化処理によっても調整することができる。

【0029】

酸化被膜層4をチタン系金属3の表面31に積層するには、例えば、チタン系金属3に酸化処理を施せばよい。酸化処理としては、例えば、自然酸化、陽極酸化、大気熱処理、酸素プラズマ処理、酸処理、アルカリ処理、レーザー照射処理などが挙げられる。酸処理

50

としては、例えば、酸溶液浸漬などが挙げられる。アルカリ処理としては、例えば、アルカリ溶液浸漬などが挙げられる。

【0030】

例示した酸化処理のうち自然酸化、陽極酸化、大気熱処理、酸素プラズマ処理および酸処理と、積層される酸化被膜層4の厚さD2は、以下のような関係になる傾向がある。

自然酸化によって積層したときの酸化被膜層4の厚さD2：2～5nm

陽極酸化によって積層したときの酸化被膜層4の厚さD2：10nm～20μm

大気熱処理によって積層したときの酸化被膜層4の厚さD2：10nm～20μm

酸素プラズマ処理によって積層したときの酸化被膜層4の厚さD2：10nm～20μm

酸処理によって積層したときの酸化被膜層4の厚さD2：10～600nm

【0031】

上述した酸化処理により積層された酸化被膜層4が多孔質である場合には、その空孔に種々の化学物質を担持させることによって、チタン材料1に様々な機能を付与することができる。すなわち、本実施形態のチタン材料1は、上述のとおり、材料の表面11にフッ素イオンの注入による抗菌性に加えて親水性に起因する防汚性および生体親和性などをさらに付与することができるが、多孔質の酸化被膜層4に化学物質を担持させることによって、化学物質に由来する機能も同時に付与することが可能である。例えば、酸化被膜層4を陽極酸化によって積層すると、酸化被膜層4が多孔質になりやすい。そして、材料の表面11である多孔質の酸化被膜層4の表面41にフッ素イオンを注入し、さらに骨形成因子を含浸により担持させると、親水性を有する材料の表面11に、抗菌性に加えて骨形成促進効果をさらに付与することができる。

【0032】

上述した本実施形態のチタン材料1は、例えば、次のようにして製造することができる。まず、チタン系金属3の表面31に酸化被膜層4を積層する。次に、必要に応じて洗浄を行う。洗浄は、例えば、有機溶剤などを使用して行うことができる。有機溶剤としては、例えば、エタノール、アセトンなどが挙げられ、これらは混合して使用することができる。洗浄は、超音波をかけて行うこともできる。洗浄後は、例えば、デシケーター内で真空乾燥すればよい。

【0033】

次に、材料の表面11である酸化被膜層4の表面41にフッ素イオンを注入し、チタン材料1を得る。フッ素イオンの注入条件としては、例えば、以下の条件が挙げられる。

注入エネルギー：1～30keV

注入ドーズ： $1 \times 10^{15} \sim 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$

【0034】

上述した本実施形態のチタン材料1は、例えば、生体インプラントなどの材料として使用することができる。チタン材料1からなる生体インプラントは、その表面が、チタン材料1に由来する抗菌性、防汚性、セルフクリーニング効果などを有することから、細菌の増殖を抑制することができ、清潔な状態を簡単に保つことができる。また、上述した生体インプラントは、その表面がチタン材料1に由来する生体親和性なども有することから、抗菌性と生体組織の早期回復によって感染抑制効果なども期待できる。生体インプラントとしては、例えば、大腿骨ステムや寛骨臼シェルなどの人工関節、歯科インプラント、脊椎固定インストゥルメンテーションなどの脊椎外科インプラントなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0035】

チタン材料1は、上述した生体インプラントなどの材料に限定されるものではなく、他の部材の材料としても使用することができる。他の部材としては、例えば、歯科矯正ワイヤー、入れ歯の金具などが挙げられる。これらの部材にチタン材料1を使用すると、上述した生体インプラントと同様に、細菌の増殖を抑制することができ、清潔な状態を簡単に保つことができる。

10

20

30

40

50

## 【0036】

チタン材料1を使用することができるさらに他の部材としては、例えば、メガネのフレーム、携帯可能であってもよい食器類、水筒の飲み口、チタン包丁、チタン材料1の粉末を樹脂に練り込んだ成形品、自動調理器具、トイレ、ウォシュレット（登録商標）、蛇口、手術器具、注射針などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

## 【0037】

以上、本発明に係る好ましい実施形態について例示したが、本発明は上述した実施形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない限り任意のものとすることができることは言うまでもない。

## 【0038】

例えば、上述した実施形態では、チタン材料1が酸化被膜層4を備えているが、これに代えて、チタン材料1が酸化被膜層4を備えていない構成にすることができる。この場合のチタン材料1における材料の表面11は、チタン系金属3の表面31からなる。

## 【0039】

以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

## 【0040】

[実施例1および実施例2]

<チタン材料の作製>

まず、以下に示す2種類の試験片を用意した。なお、以下の試験片における酸化被膜層の厚さは、試験片1については断面の顕微鏡観察から、試験片2については酸化被膜層の色調からそれぞれ判定した値である。

(試験片1)

チタン系金属：C.P.2種チタンからなる厚さ1mmの純チタン

酸化被膜層：自然酸化によってチタン系金属の表面に積層されている厚さ2～5nm（色調：グレー）のTiO<sub>2</sub>からなる酸化被膜層

(試験片2)

チタン系金属：Ti-6Al-4Vからなる厚さ1mmのチタン合金

酸化被膜層：陽極酸化によってチタン系金属の表面に積層されている厚さ40～70nm（色調：ブルー）のTiO<sub>2</sub>からなる酸化被膜層

## 【0041】

上述した試験片を、直径14mm、厚さ1mmの円盤状に成形した後、エタノールおよびアセトンで超音波洗浄を行い、デシケーター内で真空乾燥した。

## 【0042】

そして、試験片の表面にフッ素イオンを注入した。フッ素イオンの注入は、日新イオン機器社製のイオン注入装置「SR-20」を用いて行った。フッ素イオンの注入条件は、以下のとおりである。

注入エネルギー：10keV

注入ドーズ： $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$

## 【0043】

フッ素イオンを注入した試験片をエタノールおよびアセトンで超音波洗浄を行い、デシケーター内で真空乾燥して、表1に示すチタン材料を得た。

## 【0044】

[比較例1および比較例2]

<チタン材料の作製>

試験片の表面にフッ素イオンを注入しなかった以外は、上述した実施例1、2と同様にして、表1に示すチタン材料を得た。

## 【0045】

<評価>

得られたチタン材料について、材料の表面に対する水の接触角を測定した。測定方法を

10

20

30

40

50

以下に示すとともに、その結果を表 1 中の「水の接触角」の欄に示す。

【 0 0 4 6 】

( 材料の表面に対する水の接触角の測定方法 )

材料の表面に対する水の接触角を以下の条件で測定した。

測定装置：協和界面科学社製の表面接触角測定装置「Drop Master DM300」

規格：I S O 1 5 9 8 9

溶液：超純水

液滴量：1  $\mu$  l

保持時間：6 0 秒

その他：測定は、n = 4 ~ 2 4 で行い、平均値  $\pm$  標準偏差を算出した。

10

【 0 0 4 7 】

【表 1】

|      | チタン材料 |          | 水の接触角        |
|------|-------|----------|--------------|
|      | 試験片   | フッ素イオン注入 |              |
| 実施例1 | 1     | あり       | 24 $\pm$ 10° |
| 比較例1 | 1     | なし       | 83 $\pm$ 3°  |
| 実施例2 | 2     | あり       | 27 $\pm$ 9°  |
| 比較例2 | 2     | なし       | 72 $\pm$ 5°  |

20

【 0 0 4 8 】

表 1 から明らかなように、材料の表面にフッ素イオンを注入した実施例 1、2 は、フッ素イオンを注入しなかった比較例 1、2 よりも、水の接触角が著しく小さい結果を示した。この結果は、実施例 1、2 では、材料の表面にフッ素イオンを注入したにも関わらず、比較例 1、2 よりも親水性が向上しており、フッ素イオンを注入した材料の表面が親水性を有することを示している。また、実施例 1、2 では、材料の表面にフッ素イオンを注入したことから、抗菌性も材料の表面に付与されていると期待できる。

30

【 0 0 4 9 】

実施例 1 について、材料の表面におけるフッ素イオン濃度を算出した。具体的には、まず、S I M S を用いた分析を行った。S I M S の測定条件は、以下のとおりである。

分析装置：ULVAC-PHI Inc., JAPAN製の二次イオン質量分析装置「ADEPT-1010」

一次イオン種：C s <sup>+</sup>

二次イオン極性：N e g a t i v e

加速電圧：2 k V

ビーム電流：5 0 n A

中和銃：未使用

ラスターサイズ：4 0 0  $\mu$  m

40

【 0 0 5 0 】

次に、S I M S によって得られた分析結果と、チタンの理想密度から材料の表面におけるフッ素イオン濃度を以下のようにして算出した。

$$F \text{ 注入量} = \max. 2.30 \times 10^{21} \text{ atoms/cm}^3$$

$$T i \text{ 比重} = 4.506 \text{ g/cm}^3$$

$$T i \text{ 原子量} = 47.867$$

$$1 \text{ cm}^3 \text{ 当たりの } T i \text{ 原子量は、式：} 4.506 / 47.867 = 0.09414 \text{ mol/cm}^3 = 0.5667 \times 10^{23} \text{ atoms/cm}^3$$

$$\text{材料の表面におけるフッ素イオン濃度は、} T i \gg F \text{ として、式：} 2.30 \times 10^{21} / 0.5667$$

50

$\times 10^{23}$  4.1 atom%であった。この結果より、フッ素イオン注入層が形成されていることもわかる。

【0051】

実施例1および比較例1について、材料の表面における細菌付着試験を実施した。具体的には、まず、トリプトソイブロス(TSB)中にて前培養を16時間行った黄色ブドウ球菌、歯周病原菌(*P. gingivalis*、*A. actinomycetemcomitans*)を遠心分離し、リン酸緩衝生理食塩水(PBS)、非働化したウシ胎児血清(FCS)に懸濁した。次に、 $8 \times 10^8$ の菌を含む0.5mlの懸濁液をチタン材料上に接種し、37℃で2週間インキュベートした。その後、材料の表面を1mlのPBSで3回リンスして、未付着の菌を除去した。チタン材料を回収し、10mlのPBS中で超音波洗浄を10分間行い、材料の表面に付着した菌を回収した。回収した菌をPBSで希釈して寒天培地に塗布し、2日間インキュベートした。そして、出現したコロニー数を計数し、付着生菌数を求めた。細菌付着試験の結果、実施例1の付着菌数は、比較例1の付着菌数と比較して大きく減少していた。

10

【0052】

[実施例3]

以下の試験片3~6を使用した以外は、上述した実施例1、2と同様にしてチタン材料を得た。なお、以下の試験片における酸化被膜層の厚さは、断面の顕微鏡観察から判定した値である。

20

(試験片3)

チタン系金属：Ti-15Mo-5Zr-3Alからなる厚さ1mmのチタン合金

酸化被膜層：自然酸化によってチタン系金属の表面に積層されている厚さ2~5nm(色調：グレー)のTiO<sub>2</sub>からなる酸化被膜層

(試験片4)

チタン系金属：Ti-Nbからなる厚さ1mmのチタン合金

酸化被膜層：自然酸化によってチタン系金属の表面に積層されている厚さ2~5nm(色調：グレー)のTiO<sub>2</sub>からなる酸化被膜層

(試験片5)

チタン系金属：Ti-6Al-7Nbからなる厚さ1mmのチタン合金

酸化被膜層：自然酸化によってチタン系金属の表面に積層されている厚さ2~5nm(色調：グレー)のTiO<sub>2</sub>からなる酸化被膜層

30

(試験片6)

チタン系金属：Ti-6Al-2Nb-1Taからなる厚さ1mmのチタン合金

酸化被膜層：自然酸化によってチタン系金属の表面に積層されている厚さ2~5nm(色調：グレー)のTiO<sub>2</sub>からなる酸化被膜層

【0053】

得られたチタン材料について実施例1と同様にしてSIMSを用いた分析を行い、フッ素イオン注入層が形成されていることを確認した。

【0054】

[実施例4]

以下の試験片7~10を使用した以外は、上述した実施例1、2と同様にしてチタン材料を得た。なお、以下の試験片における酸化被膜層の厚さは、試験片7については酸化被膜層の色調から、試験片8~10については断面の顕微鏡観察からそれぞれ判定した値である。

40

(試験片7)

チタン系金属：C.P.2種チタンからなる厚さ1mmの純チタン

酸化被膜層：大気熱処理(500℃で1時間加熱)によってチタン系金属の表面に積層されている厚さ120~130nm(色調：パープル)のTiO<sub>2</sub>からなる酸化被膜層

(試験片8)

チタン系金属：C.P.2種チタンからなる厚さ1mmの純チタン

50

酸化被膜層：酸素プラズマ処理（照射時間 10 分）によってチタン系金属の表面に積層されている厚さ約 1  $\mu\text{m}$  の  $\text{TiO}_2$  からなる酸化被膜層

（試験片 9）

チタン系金属：C、P、2 種チタンからなる厚さ 1 mm の純チタン

酸化被膜層：酸処理（10% の硝酸に 10 分間浸漬）によってチタン系金属の表面に積層されている厚さ 10 ~ 15 nm（色調：グレー）の  $\text{TiO}_2$  からなる酸化被膜層

（試験片 10）

チタン系金属：C、P、2 種チタンからなる厚さ 1 mm の純チタン

酸化被膜層：アルカリ処理（20 質量% の水酸化ナトリウム水溶液に 24 時間浸漬）によってチタン系金属の表面に積層されている厚さ約 1  $\mu\text{m}$  の  $\text{TiO}_2$  からなる酸化被膜層

【0055】

得られたチタン材料について実施例 1 と同様にして SIMS を用いた分析を行い、フッ素イオン注入層が形成されていることを確認した。

【0056】

[実施例 5]

上述した試験片 1 を使用し、フッ素イオンの注入条件を以下の条件にした以外は、上述した実施例 1、2 と同様にしてチタン材料を得た。なお、比較のため、実施例 1 を Low として記載した。

注入エネルギー

Low : 10 keV

Middle : 30 keV

High : 30 keV

注入ドーズ

Low :  $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$

Middle :  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$

High :  $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$

【0057】

得られたチタン材料について、上述した実施例 1 と同様にして SIMS を用いた分析を行った。SIMS によって得られたフッ素イオン注入量は、各ドーズに対して以下のとおりであった。

F 注入量

Low :  $2.30 \times 10^{21} \text{ atoms/cm}^3$

Middle :  $6.62 \times 10^{21} \text{ atoms/cm}^3$

High :  $1.44 \times 10^{22} \text{ atoms/cm}^3$

【0058】

実施例 1 と同様にして材料の表面におけるフッ素イオン濃度を算出すると、それぞれ以下のとおりであった。

Low : 4.1 atom%

Middle : 11.7 atom%

High : 25.4 atom%

【符号の説明】

【0059】

1 チタン材料

11 材料の表面

2 フッ素イオン注入層

3 チタン系金属

31 チタン系金属の表面

4 酸化被膜層

41 酸化被膜層の表面

A 深さ方向

10

20

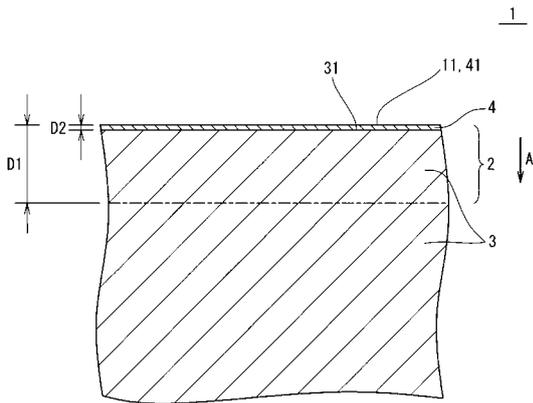
30

40

50

- D 1 フッ素イオン注入層の厚さ
- D 2 酸化被膜層の厚さ

【 図 1 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 京本 政之

大阪府大阪市淀川区宮原3丁目3-31 京セラメディカル株式会社内

Fターム(参考) 4C081 AB05 AB06 AC03 BA14 CG02 DB07 DC03

4K029 AA02 BA42 BD00 CA10 EA01

4K044 AA06 AB10 BA12 BA20 BB01 BB03 BB16 CA16 CA17 CA41